

CELL ELECTRODE, SECONDARY CELL USING THE CELL ELECTRODE, AND METHOD FOR MANUFACTURING THE CELL ELECTRODE

Publication number: WO9500977

Publication date: 1995-01-05

Inventor: SUZUKI TATSUHIKO (JP); TSUKAMOTO JUN (JP);
ONO KEIZO (JP); SARUYAMA HIDEO (JP); YAMASAKI
KATSUMI (JP)

Applicant: TORAY INDUSTRIES (JP); SUZUKI TATSUHIKO (JP);
TSUKAMOTO JUN (JP); ONO KEIZO (JP); SARUYAMA
HIDEO (JP); YAMASAKI KATSUMI (JP)

Classification:





- international: **D01F9/12; D01F9/145; D01F11/12; H01M4/58;
H01M4/96; D01F9/12; D01F9/145; D01F11/00;
H01M4/58; H01M4/96; (IPC1-7): H01M4/58**

- European: **D01F9/12; D01F9/145; D01F11/12K; H01M4/58E2;
H01M4/96**

Application number: WO1994JP01007 19940623

Priority number(s): JP19930152408 19930623; JP19930161637 19930630;
JP19930161639 19930630; JP19930190352 19930730;
JP19930223476 19930908

Also published as:

 EP0656668 (A1)
 US5658691 (A1)
 EP0656668 (A4)
 EP0656668 (B1)

Cited documents:

 JP1014869

[Report a data error here](#)

Abstract of WO9500977

This electrode uses a carbon fiber whose crystallites are 13 to 17 angstrom thick according to X-ray diffractometry. In a method for manufacturing the cell electrode using the carbon fiber, the carbon fiber is burned at a temperature between 900 DEG C and 1,330 DEG C. It is possible to provide a secondary cell having the characteristics of the carbon fiber and a high discharging capacitance.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

WO9500977

Title:

**CELL ELECTRODE, SECONDARY CELL USING THE CELL ELECTRODE,
AND METHOD FOR MANUFACTURING THE CELL ELECTRODE**

Abstract:

This electrode uses a carbon fiber whose crystallites are 13 to 17 angstrom thick according to X-ray diffractometry. In a method for manufacturing the cell electrode using the carbon fiber, the carbon fiber is burned at a temperature between 900 DEG C and 1,330 DEG C. It is possible to provide a secondary cell having the characteristics of the carbon fiber and a high discharging capacitance.



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 H01M 4/58	A1	(11) 国際公開番号 WO 95/00977 (43) 国際公開日 1995年1月5日(05.01.95)
(21) 国際出願番号 POT/JP94/01007 (22) 国際出願日 1994年6月23日(23. 06. 94) (30) 優先権データ 特願平5/152408 1993年6月23日(23. 06. 93) JP 特願平5/161637 1993年6月30日(30. 06. 93) JP 特願平5/161639 1993年6月30日(30. 06. 93) JP 特願平5/190352 1993年7月30日(30. 07. 93) JP 特願平5/223476 1993年9月8日(08. 09. 93) JP (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)(JP/JP) 〒103 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 鈴木達彦(SUZUKI, Tatsuhiko)(JP/JP) 〒520 滋賀県大津市園山2丁目3番1号 Shiga, (JP) 塚本 遼(TSUKAMOTO, Jun)(JP/JP) 〒520-01 滋賀県大津市日吉台1丁目21-10 Shiga, (JP) 小野恵三(ONO, Keizo)(JP/JP) 〒799-31 愛媛県伊予市下吾川232-10 Ehime, (JP) 猿山秀夫(SARUYAMA, Hideo)(JP/JP) 〒791-31 愛媛県伊予郡松前町筒井1451 Ehime, (JP) 山崎勝己(YAMASAKI, Katsumi)(JP/JP) 〒791-31 愛媛県伊予郡松前町筒井1375-7 Ehime, (JP)		(81) 指定国 CA, CN, JP, KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title : CELL ELECTRODE, SECONDARY CELL USING THE CELL ELECTRODE, AND METHOD FOR MANUFACTURING THE CELL ELECTRODE (54) 発明の名称 電池用電極、それを用いた二次電池、および電池用電極の製造方法 (57) Abstract This electrode uses a carbon fiber whose crystallites are 13 to 17 angstrom thick according to X-ray diffractometry. In a method for manufacturing the cell electrode using the carbon fiber, the carbon fiber is burned at a temperature between 900 °C and 1,330 °C. It is possible to provide a secondary cell having the characteristics of the carbon fiber and a high discharging capacitance.		

本願発明は、X線回折による結晶子厚みが、13オングストローム以上、17オングストローム以下である炭素繊維を用いた電池用電極に関する。

また、本願発明は、炭素繊維を用いた電池用電極の製造方法において、該炭素繊維の焼成温度が、900℃以上、1330℃以下である電池用電極の製造方法に関する。

本願発明により、炭素繊維の特徴を有し、かつ、放電容量の高い二次電池を提供することが可能となった。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LT	リトアニア	RU	ロシア連邦
BB	バルバドス	FI	フィンランド	LR	リベリア	SD	スーダン
BE	ベルギー	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BF	ブルキナ・ファソ	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BG	ブルガリア	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BJ	ベナン	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BR	ブラジル	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	ML	マリ	TD	チャード
CA	カナダ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CF	中央アフリカ共和国	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	JP	日本	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NE	ニジェール	US	米国
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	VN	ベトナム
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド		

明細書

電池用電極、それを用いた二次電池、および電池用電極の製造方法

技術分野

本発明は、電池用電極およびそれを用いた充放電可能な二次電池に関する。

背景技術

近年、ビデオカメラやノート型パソコンなどのポータブル機器の普及に伴い、小型高容量の二次電池に対する需要が高まっている。現在使用されている二次電池のほとんどはアルカリ電解液を用いたニッケル-カドミウム電池であるが、電池電圧が約1.2Vと低く、エネルギー密度の向上は困難である。そのため、負極に最も卑な金属であるリチウム金属を使用して、高エネルギー二次電池の検討が行われてきた。

ところが、リチウム金属を負極に使用する二次電池では、充放電の繰り返しによってリチウムが樹枝状（デンドライト）に成長し、短絡を起こして発火する危険性がある。また、活性の高い金属リチウムを使用するので、本質的に危険性が高く、民生用として使用するには問題が多い。近年、このような安全性の問題を解決し、かつリチウム電池特有の高エネルギーが可能なものとして、各種炭素体を用いたりリチウムイオン二次電池が考案されている。この方法では、充電時、炭素体に、リチウムイオンがドーピングされ、金属リチウムと同電位になるので、金属リチウムの代わりに負極に使用することができることを利用したものである。また、放電時には、ドーピングされたリチウムイオンが負極から脱ドーピングされて、もとの炭素体に戻る。このような、リチウムイオンがドーピングされた炭素体を負極として用いた場合には、デンドライト生成の問題もなく、また金属リチウムが存在しないため、安全性にも優れているという特長があり、現在、研究開発が活発に行われている。

上記の炭素体へのリチウムイオンのドーピングを利用した電極を用いた二次電池としては、特開昭62-90863号公報、特開昭62-122066号公報等が公知である。このような炭素体は、一般には粉末の形状をとっており、電極成型のためにはテフロンやフッ化ビニリデン等のポリマの結着剤が必要である。ところが、炭素体として、粉末でなく炭素繊維あるいは炭素繊維構造体を用いると、結着剤を用いずに、あるいは、僅かの量で電極を作成することが可能となる。さらには、電解質に対する化学的安定性、ドーピングによる体積膨張に対する構造安定性、繰り返し充放電特性などの点からも、炭素繊維あるいは炭素繊維構造体が優れていると

される。このような電極を用いた二次電池としては、特開昭60-54181号公報、特開昭62-103991号公報等が公知である。

一方、炭素体へのインターカレーション（または、ドーピング）については、古くから研究がなされ、多くの知見が蓄積されているが、従来、インターカレーションが可能な炭素体は、グラファイト化度（結晶化度）の高いものに限られると考えられてきた。しかし、近年、有機物の焼成体のような結晶性の低い炭素体にもインターカレーションが可能なことが判明し、そのような炭素体への関心が高まりつつある。

しかし、炭素体へのインターカレーションの機構については、まだ不明な点が多く、二次電池用の高性能炭素体を探索する指針はまだ確立しておらず、試行錯誤を繰り返しながら炭素体を開発しているのが現状である。現在、高性能炭素体の探索の方向としては、非晶性炭素体を目指す方向と結晶性炭素体を目指す方向とがあるが、かかる従来技術においては、炭素体の充放電容量がまだ不十分であり、そのため、これらの炭素体を活電極とした電池の容量も低いという問題があった。

本発明は、かかる従来技術の欠点を解消しようとするものであり、炭素繊維を用いたことによる長所を有し、かつ、充放電容量に優れた電池用電極およびそれを用いた二次電池を提供することを目的とするものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明は、上記課題を解決するために以下の構成を有し、すなわち、本発明は、X線回折による結晶厚み L_c が13～17オングストロームである、炭素繊維を用いた電池用電極、それを用いた二次電池、および電池用電極の製造方法に関する。

ここで、結晶厚み L_c は、X線回折によって得られた、面指数(002)ピークの半値幅の値から、下記のScherrerの式を用いて算出される。

$$L_c(002) = K\lambda / \beta_0 \cos \theta_B \quad (1)$$

ただし、 $L_c(002)$ ：微結晶の(002)面に垂直な方向の平均の大きさ、
 K ：1.0、 λ ：X線の波長(CuK α の場合、1.54)、
 $\beta_0 = (\beta_E^2 - \beta_1^2)^{1/2}$ 、 β_E ：見掛けの半値幅(測定値)、 β_1 ：補正值、
 θ_B ：ブラッグ角である。

本発明において用いられる炭素繊維としては、特に限定されるものではないが、繊維状の有機物を焼成して得られる繊維状有機物焼成体であることが好ましい。一般に、いわゆる炭素繊維の結晶化度は、結晶厚み L_c が大きいほど高く、 L_c が小さいほど低い。炭素体の結晶化度が高いと炭素体中のイオンの移動度が低く、その

ために放電容量が低下するという問題がある。逆に結晶化度が低すぎると炭化が充分でないために炭素体電極としては適用が困難である。従って、本発明においては、X線回折による結晶厚み L_c が13 Å以上、17 Å以下である炭素繊維が用いられる。

また、一般に配向度 P とは、繊維軸方向に対して炭素繊維中の炭素層面がどの程度配向しているかを示す指標であり、次の方法で測定することができる。

炭素繊維軸が垂直になるように繊維試料台に配置し、X線($Cu, K\alpha$)を直角方向から照射すると、水平面内で回折角 $2\theta = 26^\circ$ 付近に(002)の強い回折線が現れる。次に、入射X線に垂直な面内で炭素繊維を回転させながら、水平面内で回折角 $2\theta = 26^\circ$ 付近の位置で回折強度の回転角度依存性を測定する。この強度の角度依存性から求められる半値幅を角度 H として、配向度 P は以下の式から算出される。

$$P = \{(180 - H) / 180\} \times 100 \quad (\%) \quad (2)$$

炭素繊維は一般に配向性を持つが、これは炭素層面が一定方向に並んでいることを示している。活電極素材として炭素繊維を利用する場合には、配向性が高過ぎると構造的に異方性が強く、方向によってインターカレーションの起こりやすさが異なるために、容量が高くない傾向がある。そのため、配向度 P として70以上、85以下の炭素繊維を用いることが好ましい。

また、炭素繊維の比抵抗 ρ は、体積抵抗率と言われるもので、繊維の長さ方向の電気抵抗率であり、次の方法で測定することができる。

炭素繊維束から適当な長さの試験片を採取し、絶縁板上に500 mm離して設置した銅電極に、試料の一端に適当な荷重を加えて試料が湾曲しない状態にして、固定する。抵抗測定器によって電極間の抵抗値 R_0 (Ω)を読み取り、電極間距離 L (cm)、試験片の質量 m (g)、長さ l (cm) および密度 A (g/cm^3) として、比抵抗 ρ ($\Omega \cdot cm$) は以下の式から算出される。

$$\rho = (R_0 / L) \times \{m / (l \times A)\} \quad (3)$$

一般に炭素繊維は電気の良導体として知られているが、その比抵抗は製造方法等によって大きく変化する。比抵抗が大きい炭素繊維を活電極として利用する場合には、電極の抵抗による電位降下が大きくなるために、容量が高くない傾向がある。一方、比抵抗が小さくなると、結晶化度も高くなり、炭素体中のイオンの移動度が低く、容量が低下する傾向がある。そのため、比抵抗が $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$ 以上、 $4.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$ 以下であることが好ましく、 $1.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$ 以

上、 $2.5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 以下の炭素繊維を用いることは、さらに好ましい。

本発明の炭素繊維としては、特に限定されるものではなく、一般に有機物を焼成したものが用いられる。具体的には、ポリアクリロニトリル（PAN）から得られるPAN系炭素繊維、石炭もしくは石油などのピッチから得られるピッチ系炭素繊維、セルロースから得られるセルロース系炭素繊維、低分子量有機物の気体から得られる気相成長炭素繊維などが挙げられるが、そのほかに、ポリビニルアルコール、リグニン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、フェノール樹脂、フルフリルアルコールなどを焼成して得られる炭素繊維も好適に用いられる。これらの炭素繊維の中で、炭素繊維が用いられる電極および電池の特性に応じて、その特性を満たす炭素繊維が適宜選択されて用いられる。

上記炭素繊維の中で、アルカリ金属塩を含む非水電解液を用いた二次電池の負極に使用する場合には、PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維が好ましい。特に、アルカリ金属イオン、特にリチウムイオンのドーピングが良好であるという点で、PAN系炭素繊維が好ましく用いられる。

PAN系炭素繊維を用いる場合、窒素含有量と炭素含有量の元素重量比が、0.07以上、0.22以下であるものが好ましい。0.07未満であると、結晶化が容易に進み、容量が低下する傾向がある。また、0.22を越えると炭化の進行程度が不十分となり、炭素体電極としての適用が困難となる場合がある。元素数比は、元素分析、例えば、柳本製作所CHNコーダーMT-3型などの通常よく用いられている元素分析装置を用いることにより、測定することができる。

PAN系炭素繊維を製造する方法としては、特公昭37-4405号、特公昭44-21175号、特公昭47-24185号、特公昭51-6244号、その他数多くの公知の方法が挙げられる。本発明においてもこれらの方法を用いて、所望の炭素繊維を得ることができるが、特に本発明のような結晶性の低い炭素繊維を製造する場合には、焼成温度を900℃以上、1330℃以下にすることが好ましい。900℃未満の焼成温度では、結晶性の低いものは得られるが炭化が不十分であり、炭素体電極としての適用の点で不充分である傾向があり、1330℃を越えると、結晶化が進み、容量が低下する傾向がある。中でも1000～1300℃が好ましい。また、本発明のような結晶性が低く、配向度の低い炭素繊維を得る方法として、低張力下または無緊張下で焼成する方法も有効である。

炭素繊維を得るための原糸の製造方法も公知の方法が適用可能であり、湿式紡糸、乾湿式紡糸のいずれを用いてもよいが、特に、乾湿式紡糸が好ましい。ここで乾湿

式紡糸とは、炭素繊維形成用重合体と該重合体の溶媒からなる紡糸原液を、一旦空气中に紡出してから凝固浴中に導入して凝固糸を得る方法をいい、さらに延伸する方法は好ましい方法である。紡糸原液を、一旦空气中に紡出してから凝固浴中に導入することにより、紡出に続く凝固引取り工程における紡糸張力を軽減させることができ、特に、凝固初期の凝固糸にかかる紡糸張力を低く抑えることが可能となり、繊維の表層の緻密性が高い原糸を得ることができ、電池用電極として特性の優れた炭素繊維を製造することができる。

さらに、炭素繊維形成用重合体と、該重合体の溶媒からなる紡糸原液を、一旦空气中に紡出してから、凝固浴中に導入する上記の方法において、凝固浴を、スキン層形成不能濃度範囲に設定することも好ましい方法である。スキン層形成不能濃度範囲に設定した凝固浴中で凝固させた凝固糸では、実効延伸倍率が低くなるために、通常の凝固浴から得られる原糸よりも配向度を低くすることができるので、本発明の結晶性と配向度の低い炭素繊維を得るために適した原糸となるからである。

上記スキン層形成不能濃度範囲は、ポリアクリロニトリルの組成、すなわち、分子量や共重合組成等によって異なるが、例えば、特開昭61-119770号公報に記載されている方法によって設定できる。例えば、凝固剤が水の場合には、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキシド等の有機溶媒では、60～90重量%の濃度範囲であり、無機系溶媒である硝酸では40～50重量%、塩化亜鉛やロダン酸塩では20～40重量%である。

なお、焼成して得られた炭素繊維は、そのまま用いることもできるし、また、表面処理することにより、表層の一部を除去することも好ましい。除去する方法としては、液相酸化処理や気相酸化処理などが挙げられる。具体的には、硝酸イオンを含有する電解質水溶液中で、炭素繊維を陽極として、電気化学的に酸化処理する方法、あるいは、アルカリ化合物を必須成分とする電解質水溶液中で、炭素繊維を陽極として、電気化学的に酸化処理する方法などが挙げられる。

本発明における炭素繊維を電極にする際には、どのような形態をとっても構わないが、一軸方向に配置したり、もしくは布帛状やフェルト状の構造体にするなどが、好ましい形態となる。布帛状あるいはフェルト状などの構造体としては、織物、編物、組物、レース、網、フェルト、紙、不織布、マットなどが挙げられるが、炭素繊維の性質や電極特性などの点から、織物やフェルトなどが好ましい。また、一軸方向に配置する場合には、銅箔などの金属集電体上に炭素繊維を引き揃え、接着剤となる樹脂を溶解した溶液を塗布して集電体に接着させる方法などが用いられる。

さらに、配置方向も、円筒型電池の場合に集電体の巻き込み方向に沿って、あるいは垂直に炭素繊維を配置する方法が好ましいが、中でも、巻き込み方向に対して垂直に配置する方法が、剥離等がなく好ましい。

本発明において用いられる炭素繊維の直径は、それぞれの形態を採り易いように決められるべきであるが、好ましくは $1 \sim 1000 \mu\text{m}$ の直径の炭素繊維が用いられ、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。また、異なった直径の炭素繊維を数種類用いることも好ましいものである。

本発明の炭素繊維を用いた電極は、各種電池の活電極として利用可能であり、一次電池、二次電池など、どのような電池に利用されるかは特に限定されるものではない。この中で、二次電池の負極に好ましく用いられる。特に好ましい二次電池としては、過塩素酸リチウム、硼フッ化リチウム、6フッ化リン・リチウムのようにアルカリ金属塩を含む非水電解液を用いた二次電池を挙げることができる。

本発明の電極をアルカリ金属塩を含む非水電解液二次電池に用いる場合には、炭素繊維へのカチオンあるいはアニオンのドーピングを利用した電池となるが、カチオンがドーピングされる炭素繊維を負極に、アニオンがドーピングされる炭素繊維を正極に用いることとなる。本発明の電極は、各種特性によって、正極あるいは負極に使用され得るが、必ずしも両極を本発明の電極にする必要はなく、本発明の炭素繊維より構成される電極を負極に、炭素繊維を含まない電極を正極にすることも好ましい実施態様となる。

炭素繊維を含まない電極を正極に用いる際には、繊維以外の炭素質材料の他に、人造あるいは天然の黒鉛粉末、フッ化カーボン、金属あるいは金属酸化物などの無機化合物や有機高分子化合物などを正極として用いることができる。この場合、金属あるいは金属酸化物などの無機化合物を正極は、カチオンのドーピングと脱ドーピングを利用して充放電反応が生じる。有機高分子化合物の際には、アニオンのドーピングと脱ドーピングにより充放電反応が生じる。このように、物質により様々な充放電反応様式を採るものであり、これらは必要とされる電池の正極特性に応じて適宜選択されるものである。

炭素繊維を含まない正極としては、アルカリ金属を含む遷移金属酸化物や遷移金属カルコゲンなどの無機化合物、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの共役系高分子、ジスルフィド結合を有する架橋高分子、塩化チオニルなど、通常の二次電池において用いられる正極を挙げることができる。これらの中で、リチウム塩を含む非

水電解液を用いた二次電池の場合には、コバルト、ニッケル、マンガン、モリブデン、バナジウム、クロム、鉄、銅、チタンなどの遷移金属酸化物や遷移金属カルコゲンが好ましく用いられる。特に、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 は、電圧が高く、エネルギー密度も大きいために、最も好ましく使用される。

本発明の電極を用いた二次電池の電解液としては、特に限定されることなく従来の電解液が用いられ、例えば酸あるいはアルカリ水溶液、または非水溶媒などが挙げられる。この中で、上述のアルカリ金属塩を含む非水電解液からなる二次電池の電解液としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、ギ酸メチル、スルホラン、オキサゾリドン、塩化チオニル、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレンカーボネートや、これらの誘導体や混合物などが好ましく用いられる。電解液に含まれる電解質としては、アルカリ金属、特にリチウムのハロゲン化物、過塩素酸塩、チオシアン塩、ホウフッ化塩、リンフッ化塩、砒素フッ化塩、アルミニウムフッ化塩、トリフルオロメチル硫酸塩などが好ましく用いられる。

本発明において、電極の放電容量は、以下の方法により測定される。まず、炭素繊維を作用極、金属リチウムを対極および参照極とし、電解質としてリチウム塩を含む非水電解液を用いた3極式セルを作成した。炭素繊維は、例えば、ステンレスメッシュに挟んだ形で電極として用い、リチウム金属として、リチウム金属箔を用いた。この3極式セルを用いて充放電を行うことにより、電極の放電容量を測定する。充電および放電の方法としては、一般に、定電位法と定電流法があるが、ここでは、定電流法を用いた。すなわち、作用極の電位が0 V (vs. Li^+/Li) となるまで定電流で充電を行い、その後、作用極の電位が1.5 V (vs. Li^+/Li) となるまで定電流で放電を行った。充電および放電の電流は、炭素繊維重量当たりで40 mA/gとした。この時の放電に要した電化量と作用極とした炭素繊維の重量から放電容量 (mAh/g) を求めた。

本発明の電極を用いた二次電池の用途としては、軽量かつ高容量で高エネルギー密度の特徴を利用して、ビデオカメラ、パソコン、ワープロ、ラジカセ、携帯電話などの携帯用小型電子機器に広く利用可能である。

実施例

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例 1

(400)の配向度が92%であるポリアクリロニトリル繊維を空气中無緊張下で200℃から250℃で耐炎化し、続いて窒素中無緊張下、1100℃で10分間で焼成することにより、炭素繊維を作製した。該炭素繊維の配向度を、広角X線回折(カウンター法)によって測定した。式(2)より求めた該炭素繊維の配向度は77.5%であった。また、式(1)より求めた結晶子厚み L_c は14.0Åであった。

次に上記炭素繊維を集電体のステンレスメッシュに挟んだ電極を作製し、充電評価を行った。電解液は1M過塩素酸リチウムを含むプロピレンカーボネート、対極および参照極には金属リチウム箔を用いる、3極式セルで評価した。炭素繊維重量当たりの電流密度は40mA/gの定電流で、0V(vs. Li^+/Li)まで充電した。充電後に放電した電荷量から求められる炭素繊維電極の放電容量は、410mAh/gであった。

実施例 2

実施例1と同様の方法でポリアクリロニトリル繊維を耐炎化処理した後、無緊張下、窒素雰囲気中で10分間、1200℃付近で焼成した。

該炭素繊維の配向度を、広角X線回折(カウンター法)によって測定した。式(2)より求めた該炭素繊維の配向度は77.8%であった。また、式(1)より求めた結晶子厚み L_c は15.0Åであった。

次に、実施例1と同様の方法により、上記炭素繊維の放電容量を測定したところ、放電容量は、390mAh/gであった。

実施例 3

実施例1と同様の方法でポリアクリロニトリル繊維を耐炎化処理した後、緊張状態、窒素雰囲気中で5分間、1200℃付近で焼成した。

該炭素繊維の配向度を、広角X線回折(カウンター法)によって測定した。式(2)より求めた該炭素繊維の配向度は81.3%であった。また、式(1)より求めた結晶子厚み L_c は15.8Åであった。

次に、実施例1と同様の方法により、上記炭素繊維を放電容量を測定したところ、放電容量は、380mAh/gであった。

比較例 1

実施例1と同様の方法で、ポリアクリロニトリル繊維を耐炎化処理した後、緊張状態、窒素雰囲気中で5分間、1700℃で焼成した。

該炭素繊維の配向度を、広角X線回折(カウンター法)によって測定した。式

(2) より求めた該炭素繊維の配向度は82.0%であった。また、式(1)より求めた結晶子厚み L_c は21.0Åであった。

次に、実施例1と同様の方法により、上記炭素繊維の放電容量を測定したところ、放電容量は、240mAh/gであった。

実施例4

市販の炭酸リチウム (Li_2CO_3) と塩基性炭酸コバルト ($2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2$) を、モル比で $\text{Li}/\text{Co}=1/1$ となるように秤量、ボールミルにて混合後、900℃で20時間熱処理して LiCoO_2 を得た。これをボールミルにて粉碎し、導電材として人造黒鉛、結着材としてポリフッ化ビニリデン (PVdF)、溶媒としてN-メチルピロリドンを用い、重量比で LiCoO_2 / 人造黒鉛/PVdF = 80/15/5 となるように混合し正極スラリーを調製し、このスラリーをアルミ箔上に塗布、乾燥、プレスして正極を得た。

実施例1にて作製した炭素繊維電極を負極にし、多孔質ポリプロピレンフィルム (セルガード#2500、ダイセル化学(株)製) のセパレーターを介して、上記にて作成した正極とを重ね合わせて、二次電池を作製した。電解液は、1M過塩素酸リチウムを含むプロピレンカーボネートを用いた。

上記にて作製した二次電池の充電評価を行った。炭素繊維重量当たりの電流密度は40mA/gの定電流で、4.3Vまで充電した。充電後に放電した電荷量から求められた該二次電池の放電容量は、この電池に使用された炭素繊維の重量当たりで380mAh/gであった。

比較例2

比較例1で作製した炭素繊維電極を負極として用い、実施例4と同様の方法で二次電池を作製した。この電池に使用された炭素繊維の重量当たりで200mAh/gであった。

実施例5

ポリアクリロニトリル繊維を空气中200℃から250℃で耐炎化し、続いて窒素中1100℃で20分間で焼成することにより、炭素繊維を作製した。式(3)より求めた該炭素繊維の比抵抗は、 $3.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

次に、実施例1と同様の方法により、上記炭素繊維の放電容量を測定したところ、放電容量は400mAh/gであった。また、炭素繊維重量当りの電流密度を1A/gの定電流で放電した時の炭素繊維電極の放電容量は340mAh/gであった。

実施例6

実施例1と同様な方法でアクリル繊維を耐炎化処理した後、窒素雰囲気中で10

分間、1200℃付近で焼成した。式(3)より求めた該炭素繊維の比抵抗は $2.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

次に、実施例1と同様の方法により、上記炭素繊維の放電容量を測定したところ、放電容量は380mAh/gであった。また、炭素繊維重量当りの電流密度を1A/gの定電流で放電した時の炭素繊維電極の放電容量は320mAh/gであった。

実施例7

実施例1と同様な方法でポリアクリロニトリル繊維を耐炎化処理した後、窒素雰囲気中で20分間、1200℃付近で焼成した。式(1)より求めた該炭素繊維の比抵抗は $1.8 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、式(2)より求めた該炭素繊維の結晶子厚み L_c は16Åであった。

次に、実施例1と同様の方法により、上記炭素繊維の放電容量を測定したところ、放電容量は380mAh/gであった。また、炭素繊維重量当りの電流密度を1A/gの定電流で放電した時の炭素繊維電極の放電容量は330mAh/gであった。

比較例3

実施例1と同様な方法でアクリル繊維を耐炎化処理した後、窒素雰囲気中で10分間、1700℃付近で焼成した。式(1)より求めた該炭素繊維の比抵抗は $1.4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、式(2)より求めた該炭素繊維の結晶子厚み L_c は21Åであった。

次に、実施例1と同様の方法により、上記炭素繊維の放電容量を測定したところ、放電容量は280mAh/gであった。また、炭素繊維重量当りの電流密度を1A/gの定電流で放電した時の炭素繊維電極の放電容量は200mAh/gであった。

比較例4

市販のピッチコークスを粉砕して、平均粒径約10 μm の炭素粉末を得た。この粉末の比抵抗は $3.0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、結晶厚み L_c は27Åであった。

次に上記ピッチコークス粉末にポリフッ化ビニリデン(PVDF)を10重量部加え、溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を用いて、スラリーを作製した。このスラリーをアルミ箔上に塗布後乾燥して電極を作製し、充電評価を行った。電解液は1M過塩素酸リチウムを含むプロピレンカーボネート、対極および参照極には金属リチウム箔を用いる、3極式セルで評価した。炭素重量当たりの電流密度は40mA/gの定電流で、0V(vs. Li^+/Li)まで充電した後、1.5V(vs. Li^+/Li)まで放電した。炭素重量当たりの電流密度を40mA/gの定電流で放電した時の炭素電極の放電容量は260mAh/g、炭素重量当りの電流密度を1A/gの定電流で放電した

時の炭素電極の放電容量は100mAh/gであった。

実施例 8

市販の炭酸リチウム (Li_2CO_3) と塩基性炭酸コバルト ($2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2$) を、モル比で $\text{Li}/\text{Co}=1/1$ となるように秤量、ボールミルにて混合後、900℃で20時間熱処理して LiCoO_2 を得た。これをボールミルにて粉碎し、導電材として人造黒鉛、結着材としてポリフッ化ビニリデン (PVdF)、溶媒としてN-メチルピロリドンを用い、重量比で LiCoO_2 / 人造黒鉛/PVdF = 80/15/5 となるように混合し正極スラリーを調製し、このスラリーをアルミ箔上に塗布、乾燥、プレスして正極を得た。

実施例7にて作製した炭素繊維電極を負極にし、多孔質ポリプロピレンフィルム (セルガード#2500、ダイセル化学(株)製) のセパレーターを介して、上記にて作成した正極とを重ね合わせて、二次電池を作製した。電解液は、1M過塩素酸リチウムを含むプロピレンカーボネートを用いた。

上記にて作製した二次電池の充電評価を行った。炭素繊維重量当たりの電流密度は40mA/gの定電流で、4.3Vまで充電した。充電後に放電した電荷量から求められた該二次電池の放電容量は、この電池に使用された炭素繊維の重量当たりで380mAh/gであった。

比較例 5

比較例3で作製した炭素繊維電極を負極として用い、実施例8と同様の方法で二次電池を作製した。該炭素繊維電極の放電容量は、この電池に使用された炭素繊維の重量当たりで200mAh/gであった。

実施例 9

(400)の配向度が92%であるポリアクリロニトリル繊維を空气中無緊張下で200℃から250℃で耐炎化し、続いて窒素中無緊張下、1100℃で5分間焼成することにより、炭素繊維を作成した。式(1)より求めた該炭素繊維の結晶子厚み L_c は13.5Åであった。また、柳本製作所CHNコーダーMT-3型で測定した窒素含有量と炭素含有量の比は、0.149であった。

実施例1と同様の方法により測定した上記炭素繊維の放電容量は、420mAh/gであった。

比較例 6

焼成温度を1500℃とした以外は実施例9と同様の方法により炭素繊維を作製した。式(1)より求めた該炭素繊維の結晶子厚み L_c は18Åであった。また、実施例9と同様の方法で測定した窒素含有量と炭素含有量の比は、0.031であ

った。

実施例1と同様の方法により測定した上記炭素繊維の放電容量は、250mAh/gであった。

実施例10

実施例1で得られた炭素繊維を用いて、電解液として1Mの LiBF_4 を含むプロピレンカーボネートと、1,2-ジメトキシエタンの1:1の混合溶液を用いた以外は、実施例1と同様の方法により放電容量を測定したところ、放電容量は400mAh/gであった。

産業上の利用可能性

本願発明により、繊維状有機物焼成体を活電極とした電池用電極、およびそれを用いた容量の高い二次電池、それに用いられる電池用電極、およびその製造方法を提供することができる。

請求の範囲

【請求項1】 X線回折による結晶子厚みが、13オングストローム以上、17オングストローム以下である炭素繊維を用いた電池用電極。

【請求項2】 X線回折による結晶子厚みが、14オングストローム以上、16オングストローム以下である請求項1記載の電池用電極。

【請求項3】 配向度が、70%以上、85%以下である請求項1または2記載の電池用電極。

【請求項4】 放電容量が350mAh/g以上である請求項1～3のいずれか1項記載の電池用電極。

【請求項5】 比抵抗が $1.0 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 以上、 $4.0 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 以下である請求項1～4のいずれか1項に記載の電池用電極。

【請求項6】 比抵抗が $1.0 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 以上、 $2.5 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 以下である請求項1～5のいずれか1項に記載の電池用電極。

【請求項7】 該炭素繊維が、繊維状有機物焼成体である請求項1～6のいずれか1項に記載の電池用電極。

【請求項8】 該炭素繊維がポリアクリロニトリル系炭素繊維である請求項7記載の電池用電極。

【請求項9】 窒素含有量と炭素含有量の元素重量比が、0.07以上、0.22以下である請求項1～8記載の電池用電極。

【請求項10】 該電極を、負極として用いることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の電池用電極。

【請求項11】 該炭素繊維が、一方向配列体を形成している請求項1～10のいずれか1項に記載の電池用電極。

【請求項12】 請求項1～11のいずれか1項に記載の電池用電極を用いた二次電池。

【請求項13】 リチウム塩を含む非水系電解液を用いた請求項12記載の二次電池。

【請求項14】 電解質として4フッ化ホウ素を用いることを特徴とする請求項12または13記載の二次電池。

【請求項15】 正極に遷移金属酸化物を用いた請求項11～14のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項16】 該遷移金属が、Li、Ni、MnおよびFeから選ばれる1種であ

る請求項11～15のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項17】炭素繊維を用いた電池用電極の製造方法において、該炭素繊維の焼成温度が、900℃以上、1330℃以下である電池用電極の製造方法。

【請求項18】該焼成温度が、1000℃以上、1300℃以下である請求項17記載の電池用電極の製造方法。

【請求項19】該炭素繊維が、繊維状有機物焼成体である請求項17記載の電池用電極の製造方法。

【請求項20】該炭素繊維が、ポリアクリロニトリル系炭素繊維である請求項17～19のいずれか1項に記載の電池用電極の製造方法。

【請求項21】炭素繊維からなる電極の製造方法において、該炭素繊維の原糸は、乾湿式紡糸により得られた凝固糸を延伸したものであることを特徴とする請求項17～20のいずれか1項に記載の電池用電極の製造方法。

【請求項22】凝固浴が、スキン層形成不能濃度範囲に設定されている請求項21記載の電池用電極の製造方法。

【請求項23】焼成された炭素繊維を処理し、表層の一部を除去することを特徴とする電池用電極の製造方法。

【請求項24】該表層の一部を除去する方法が、硝酸イオンを含有する電解質水溶液中で、該炭素繊維を陽極として、電気化学的に酸化処理する方法である請求項23記載の電池用電極の製造方法。

【請求項25】該表層の一部を除去する方法が、アルカリ化合物を必須成分とする電解質水溶液中で、該炭素繊維を陽極として、電気化学的に酸化処理する方法である請求項23記載の電池用電極の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/01007

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ H01M4/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁵ H01M4/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1994

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1994

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, A, 64-14869 (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), July 8, 1987 (08. 07. 87), (Family: none)	1-25

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

September 5, 1994 (05. 09. 94)

Date of mailing of the international search report

September 27, 1994 (27. 09. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H01M4/58

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H01M4/58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1994年

日本国公開実用新案公報 1971-1994年

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, A, 64-14869 (三菱瓦斯化学株式会社), 8. 7月. 1987 (08. 07. 87) (ファミリーなし)	1-25

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 09. 94

国際調査報告の発送日

27.09.94

名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木正紀

4 K 8 5 2 0

電話番号 03-3581-1101 内線 3435